



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출 원 번 호 : 특허출원 2003년 제 0069331 호
Application Number 10-2003-0069331

출 원 년 월 일 : 2003년 10월 06일
Date of Application OCT 06, 2003

출 원 인 : 주식회사 카본나노텍
Applicant(s) CARBON NANO-MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.

2004년 10월 25일

특 허 청
COMMISSIONER



【서지사항】

【유형】 특허 출원서
【권리구분】 특허
【수신처】 특허청장
【제출일자】 2003.10.06
【발명의 명칭】 탄소나노선재 재조용 촉매의 제조방법과 탄소나노선재 재조용 촉매
【발명의 영문명칭】 Method of Making Catalyst for Carbon Nanotubes and Carbon Nanofibers and Catalyst for Carbon Nanotubes and Nanofibers thereof
【출원인】
【명칭】 주식회사 카본나노텍
【출원인 코드】 1-2003-032901-9
【대리인】
【성명】 허성원
【대리인 코드】 9-1998-000615-2
【포괄위임등록번호】 2003-060223-7
【대리인】
【성명】 윤창일
【대리인 코드】 9-1998-000414-0
【포괄위임등록번호】 2003-060224-4
【발명자】
【성명의 국문표기】 정원섭
【성명의 영문표기】 JUNG, WON SUB
【주민등록번호】 570123-1113915
【우편번호】 609-823
【주소】 부산광역시 금정구 부곡2동 296-6 LG밸리트 102-308
【국적】 KR
【발명자】
【성명의 국문표기】 정성실
【성명의 영문표기】 JUNG, SUNG SIL
【주민등록번호】 660410-1094619

【우편번호】 790-310
【주소】 경상북도 포항시 남구 대장동 우방파크빌 101-1701
【국적】 KR
【영자】
【성명의 국문표기】 강 흥원
【성명의 영문표기】 KANG,HEUNG WON
【주민등록번호】 580517-11117224
【우편번호】 791-754
【주소】 경상북도 포항시 북구 용흥동 366 포항우방타운 115-101
【국적】 KR
【영자】
【성명의 국문표기】 이 대열
【성명의 영문표기】 LEE,DAE YEOL
【주민등록번호】 620528-1101023
【우편번호】 790-140
【주소】 경상북도 포항시 남구 대장동 현대홈타운 114동 1401호
【국적】 KR
【사청구】 청구
【지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원. 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사 를 청구합니다. 대리인
허성원 (인) 대리인
윤정일 (인)
【수료】
【기본출원료】 14 면 29.000 원
【기산출원료】 0 면 0 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 12 항 493.000 원
【합계】 522.000 원
【김면사유】 소기업 (70%김면)
【김면후 수수료】 156.600 원

【요약서】

【약】

발명은 탄소나노선재 제조용 측매의 제조방법과 그 측매에 관한 것으로, 더욱 구체적으로는, 전이금속의 산소화합물을 산화성분위기에서 800°C 내지 1500°C의 온도범위에서 가열하여 괴상의 전이금속 산화물을 만드는 단계; 상기 괴상의 전이금속 산화물을 분쇄하여 미립의 전이금속 산화물을 만드는 단계를 포함하는 것으로써 달성을 있다. 이러한 방법은 기존의 습식법(침전법/공침법)에 비해 매우 간단하고 생산성이 높으므로 탄소나노선재 제조용 측매를 저가로 대량생산 할 수 있다.

【명세서】

【발명의 명칭】

탄소나노선재 제조용 촉매의 제조방법과 탄소나노선재 제조용 촉매 [Method of
ing Catalyst for Carbon Nanotubes and Carbon Nanofibers and Catalyst for
bon Nanotubes and Nanofibers thereof]

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

발명은 탄소나노선재 제조용 촉매 및 그 제조방법에 관한 것이다.

소나노튜브 및 탄소나노섬유와 같은 탄소나노선재는 전기 및 기계적 특성이 우수하
다방면으로 활용가능성이 높은 신소재이다. 일반적으로 탄소나노선재의 제조방법
전기방전법, 레이저증착법, 기상합성법 및 전기분해법 등이 있다. 기상합성법은
판을 사용하는 방법과 기판을 사용하지 않는 방법이 있으며, 반응로 안에 반응ガ스
기판 없이 촉매를 직접 공급하여 합성하는 방법이 탄소나노선재를 대량으로 합성
기에 유리한 방법이다.

소나노선재의 기상합성에 사용되는 촉매는 (1) 암모늄 바이카보네이트 (ammonium
carbonate)에 의한 여러 금속염으로부터 산화물류의 제조 및
원(침전법/공침법) (P.E.Anderson et.al., J. Mater. Res., 14(7) 2912 (1999),
S.KIM et.al., J. Kor. Ceram. Soc., 36(5) 504 (1999)), (2) 환원분위기에서의 메
로센 (metallocene)의 증발/증착, (3) 용매에 분산된 순수 금속의 분무/건조, (4)

투미나나 실리카로 만들어진 기판상에 전이금속 미립자의 진공 증착 등에 의해서
어지고 있다. 이중 (2), (3)의 경우에는 전구체의 단자가 높다는 단점이 있고, (1)
같은 방법에 의해서 직접 측매를 제조하여 사용하는 경우는 제조공정이 복잡하고
해를 야기하는 물질이 중간에 생성될 뿐 아니라 제조된 측매가 다시 산화되기 쉬워
기간 보관이 어려운 단점이 있으며, (4)와 같은 방법은 측매 생성 비용이 높고 대
생산에 불리한 단점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

라서, 본 발명의 목적은 제조원가가 저렴하고 장기간 보관이 가능한 탄소나노선재
조용 측매 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용】

기의 목적은, 본 발명에 따라, 탄소나노선재 제조용 측매의 제조 방법에 있어서,
이금속의 산소화합물을 산화성분위기에서 800°C 내지 1500°C의 온도범위에서 가열
여 괴상의 전이금속 산화물을 만드는 단계; 상기 괴상의 전이금속 산화물을 분쇄하
미립의 전이금속 산화물을 만드는 단계를 포함하는 것으로써 달성될 수 있다.

기 전이금속은 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 몰리브덴(Mo) 및 크롬(Cr)으로 이루
진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것이 바람직하다.

기 전이금속의 산소화합물은 전이금속의 산화물, 수산화물, 탄산화물 및 질산화물
이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것이 바람직하다.
기 분쇄단계에서 상기 미립의 전이금속 산화물의 평균 입자크기가 500μm이하가 되
도록 분쇄하는 것이 바람직하다.

기 가열단계에서 구리의 산소화합물을 더 추가하여 가열하는 것이 바람직하다.

기 구리 산화물의 사용량은 상기 전이금속 산화물 100중량부에 대해 10 내지 50중부인 것이 바람직하다.

기 가열 단계의 온도는 800 내지 1000°C인 것이 바람직하다.

기 가열단계에 있어서, 상기 전이금속의 산소화합물은 실리카, 알루미나, 및 마그시아로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 지지체를 더 포함하는 것이 바람직하다.

기 가열 단계의 온도는 1000 내지 1400°C인 것이 바람직하다.

한 상기의 목적은 평균입자크기가 500nm이하이며 전이금속의 산화물과 구리의 산화이 소결되어 있는 탄소나노선재 제조용 측매에 의하여 달성될 수 있다.

한 상기의 목적은 평균입자크기가 500nm이하이며 전이금속의 산화물과 실리카, 알루미나, 및 마그네시아로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 지지체가 소결되어 있는 탄소나노선재 제조용에 의하여도 달성될 수 있다.

기 전이금속은 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 몽리브덴(Mo) 및 크롬(Cr)으로 이루 진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것이 바람직하다.

발명에서 지지체를 포함하여 제조한 측매는 주로 탄소나노튜브를 만드는데 사용된 반면, 지지체를 포함하지 않고 또한 특히 구리의 산소화합물을 포함하여 제조한 때는 주로 탄소나노섬유를 만드는데 사용된다.

하에서는 탄소나노튜브용 측매와 탄소나노섬유용 측매를 나누어 설명하겠다.

것. 탄소나노튜브용 측매를 살펴보면, 이 측매의 제조는 다음과 같은 3단계로 나눌 있다.

① 1 단계 : 1종 이상의 전이금속의 산소화합물 분말과 실리카, 알루미나 및 마그네아 중에서 선택된 1종 이상의 지지체(support material) 분말을 준비하여 균일하게 혼합하는 단계.

2 단계 : 상기 혼합물을 산화성 분위기에서 가열하는 단계. 제 3 단계 : 가열되고 괴상이 된 혼합물을 냉각한 후 미크론 스케일로 분쇄하는 단계.

상합성법에 의해서 탄소나노튜브를 제조할 때, 탄소소스가스 이외에 수소가스를 캐어가스로 함께 사용하면, 본 발명에 따른 측매는 환원 및 탄소 증착 반응이 동시에 일어나기 때문에 미리 금속 산화물을 대기에서 불안정한 금속으로 환원시킬 필요가 있다. 이는 탄소나노섬유의 제조 시에도 마찬가지이다.

기준비 단계에서, 사용하는 분말은 입도에 규제는 없으나 입도가 크면 반응성, 균衡화 및 열전달성에서 불리하기 때문에 미크론 스케일이 바람직하다. 전이금속 산소화합물은 니켈, 코발트, 철, 몰리브덴 및 크롬의 산소화합물 즉, 산화물, 질화물, 탄산화물, 황산화물, 및 수산화물로부터 선택되는 하나 이상을 포함한다. 지제로는 실리카, 알루미나 및 마그네시아 중에서 선택되는 하나 이상을 포함한다. 배성분을 균일하게 하기 위하여 전이금속의 산소화합물과 지지체를 드럼믹서 등에 충분히 혼합한다.

기 가열 단계에서는 위의 혼합물을 브리캐팅(괴상화)하거나 도가니에 넣은 상태로 기로 등에 투입한 후 산화성 분위기에서 800-1500°C의 온도범위에서 가열한다. 산

성 분위기로는 대기중인 것을 포함한다. 이때 1000-1400°C의 온도범위가 바람직하
더 바람직하게는 1200-1300°C의 온도범위가 좋다. 가열로 인하여 혼합률은 하소/
성되면서 전이금속의 산소화합물이 전이금속 산화물로 전환된다. 이러한 과정에서
이금속 산화물과 지지체가 소결되면서 전이금속 산화물과 지지체가 조직적으로 혼
되어 조직의 지면이 증착상태를 이루게 된다. 800°C 이하에서 가열하면 하소/소성
는데 장시간이 소요되거나 치밀한 혼합 조직을 얻기 어렵고 1500°C 이상에서 가열하
연화 응착하거나 조직이 조대화되는 문제점이 있다. 또 가열시간은 전기로에 두입
는 혼합률의 양과 관계가 있으며 혼합률 전체의 조직이 균일하게 될 때까지 충분히
가열하는 것이 바람직하다. 이 경우 전이금속 산화물의 함량은 전체 혼합률 중량의
은 분율에서 측매성을 나타내나 5%-95% 이내가 바람직하다. 5% 이하거나 95%이
일 경우 수율이 극히 낮아 경제성이 없기 때문이다. 이 공정을 거친 혼합률은 소결
어 괴상의 형태를 가지고 있다.

기 분쇄 단계에서는 괴상의 혼합률을 미크론 크기로 분쇄한다. 분쇄는 괴상의 혼합
이 냉각한 후에 하는 것이 바람직하다.

음으로, 탄소나노섬유용 측매를 살펴보면, 이 측매의 제조 역시 탄소나노튜브용 측
와 같이 다음의 3단계로 나눌 수 있다.

1 단계 : 1종 이상의 전이금속 산소화합물을 준비한다. 바람직하게는 구리의 산소
합물을 더 준비하며, 준비된 전이금속 산소화합물을 혼합한다. 제 2 단계 : 상기
합물을 산화성 분위기에서 가열한다. 제 3 단계 : 가열되어 괴상이 된 혼합률을 냉
한 후 미크론 스케일로 분쇄시킨다.

소나노류브제조용 측매와의 차이는 지지체를 포함하지 않으며, 대신 구리의 산소화 물이나 타종의 전이금속의 산화물과 소결되어 조직적으로 혼합된 상태인 것이 바람하다. 또한, 상기 가열 단계에서의 온도범위는 800 내지 1000°C가 바람직하다. 가 시간은 혼합물의 양에 관계가 있으며 혼합물 전체의 조직이 균일하게 될 때까지 충히 가열하는 것이 바람직하다. 상기 가열 단계를 거친 후 혼합물은 하소/소성되어 전이금속과 구리의 산소화합물이 산화물로 전환된다. 이러한 과정에서 전이금속 화물과 구리의 산화물을 소결되면서 전이금속 산화물과 구리의 산화물이 조직적으로 혼합되어 조직의 계면이 증착 상태를 이루게 된다. 구리의 산소화합물을 사용하는 경우, 구리 산화물의 함량은 넓은 함량범위에서 측매성질을 나타내나 전이금속 산화 100중량부에 대하여 10 내지 50중량부인 것이 바람직하다.

상의 공정에서 얻어진 측매 분말을 이용하여 탄소 증착 시험을 수행한 결과, 우수 결과를 얻었다. 이하 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명할 것이나, 본 명의 보호범위가 이하 실시예로 한정되는 것은 아니다.

■시예 1] : $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 측매의 제조

마타이트 (Fe_2O_3) 분말과 알루미나 (Al_2O_3) 분말을 중량비 1:1로 섞어 드럼 믹서에 넣 3시간 동안 혼합하였다. 혼합된 분말 10g을 알루미나 용기에 담아 상자형 전기로 서 대기중에서 1300°C에서 2시간 유지하고 노냉시켰다. 괴상의 혼합물을 전기로에 꺼내어 분쇄기로 분쇄하여 입도 100 미크론미터 이하의 분말을 얻었다. 이 분말 3g을 알루미나 보트에 넣고 직경 60 mm의 석영튜브가 장착된 관형상의 로에서 0°C까지 절소로 승온하고 수소 1 l/min 및 에틸렌 0.1 l/min의 혼합가스로 치환한 40분간 환원 및 탄소증착반응을 시킨 후 절소로 치환하여 상온까지 냉각하였다.

각 후 탄소가 증착된 것으로 보이는 검은 물질을 투과전자현미경으로 관찰한 결과

균직경 10-50 nm의 속이 빈 대용모양의 탄소나노튜브임을 확인하였다.

외에 실시예 1과 동일한 방법으로 Fe_2O_3 - MgO 를 1:1로 사용한 경우, Fe_2O_3 - MgO 를 1로 사용한 경우, Fe_2O_3 - SiO_2 를 1:1로 사용한 경우, Fe_2O_3 - SiO_2 - MgO 를 1:0.5:0.5로 용한 경우, Fe_2O_3 - SiO_2 - MgO - Al_2O_3 를 1:0.5:0.5:0.5로 사용한 경우, NiO - MgO 를 1:1로 용한 경우, CoO - SiO_2 를 1:1로 사용한 경우, Fe_2O_3 - $NiAl_2O_3$ 를 1:1:1:1로 사용한 경우, 그리고 Fe_2O_3 - NiO - CoO - Al_2O_3 - SiO_2 - MgO 를 1:1:1:1:1:1로 사용한 경우의 측매를 제조. 그리고 실시예 1과 같이 탄소증착반응을 시킨 결과 실시예 1과 같이 평균직경 10-50 nm의 속이 빈 대용모양의 탄소나노튜브의 생성을 확인하였다.

실시예 2) : Fe_2O_3 - NiO 측매의 제조

마타이트 (Fe_2O_3) 분말과 산화니켈 (NiO) 분말을 중량비 1:1로 섞어 드럼 믹서에 넣고 1간 동안 혼합하였다. 혼합된 분말 10g을 알루미나 용기에 담아 상자형 전기로에서 800°C에서 2시간 유지한 후 노냉시켰다. 소결된 혼합물을 전기로에서

내어 분쇄기로 파쇄하여 평균입도 100 미크론미터의 분말을 얻었다.

분말 0.3g을 알루미나 보트에 넣고 직경 60 mm의 석영튜브가 장착된 관상로에서 0°C까지 절소로 승온하고 수소 1 l/min 및 아세틸렌 0.2 l/min의 혼합가스로 치환 후 40분간 환원 및 탄소증착반응을 시킨 후 절소로 치환하여 상온까지 각하였다. 냉각 후 탄소가 증착된 것으로 보이는 검은 물질을 투과전자현미경으로 관찰한 결과 평균직경 200 nm의 속이 찬 섬유 모양의 탄소나노섬유임을 확인하였다.

【시례 3】 : NiO-CuO 측매의 제조

화나겔 (Fe_2O_3) 분말과 산화구리 (CuO) 분말을 중량비 7:3으로 섞어 드럼 믹서에 넣고 3시간 동안 혼합하였다. 혼합된 분말 10g을 알루미나 용기에 담아 상자형 전기로에서 대기중에서 1000°C에서 2시간 유지하고 노냉시켰다. 소결된 혼합물을 전기로에 꺼내어 분쇄기로 파쇄하여 평균입도 100 미크론미터의 분말을 얻었다.

분말 0.3g을 알루미나 보트에 넣고 직경 60mm의 석영튜브가 장착된 관상로에서 0°C까지 질소로 승온하고 수소 1 l/min 및 아세틸렌 0.2 l/min의 혼합가스로 치환 후 40분간 환원 및 탄소증착반응을 시킨 후 질소로 치환하여 상온까지 각하였다. 냉각 후 탄소가 증착된 것으로 보이는 검은 물질을 투과전자현미경으로 찰한 결과 평균직경 200 nm의 속이 찬 섬유 모양의 탄소나노섬유임을 확인하였다.

【교예 1】 : Fe_2O_3 와 Al_2O_3 를 사용한 측매

마타이트 분말과 알루미나 (Al_2O_3) 분말을 중량비 1:1로 섞어 드럼 믹서에 넣고 3간 동안 혼합하였다. 혼합물 분말 0.3g을 알루미나 보트에 넣고 직경 60 mm의 석영튜브가 장착된 관형상의 로에서 650°C까지 질소로 승온하고 수소 1 l/min 및 에틸렌 1 l/min의 혼합가스로 치환한 후 40분간 환원 및 탄소증착반응을 시킨 후 질소로 치환하여 상온까지 냉각하였다. 로에서 탄소나노튜브는 관찰되지 않았다. 이는 전이속과 지지체가 산화성분위기에서의 가열과정을 거치지 않아 조직적으로 혼합된 상이 아니기 때문이다.

[교예 2] : Ni 과 CuO 를 사용한 촉매

Nickel 분말과 산화구리 (CuO) 분말을 중량비 7:3으로 섞어 드럼 막서에 넣고 3시간 동 헌합하였다. 이 분말 0.3g을 알루미나 보트에 넣고 직경 60mm의 석영튜브가 장착된 관상로에서 550°C까지 질소로 승온하고 수소 1 l/min 및 아세틸렌 0.2 l/min의 혼 가스로 치환한 후 40분간 환원 및 탄소증착반응을 시킨 후 질소로 치환하여 상온까 냉각하였다. 로에서 탄소나노섬유나 탄소나노튜브는 관찰되지 않았다. 이는 두 촉 물질이 산화성분위기에서의 가열과정을 거치지 않아 조직적으로 혼합된 상태가 아 기 때문이다.

발명의 효과】

발명에 의하면, 탄소나노선재의 대량 및 저가생산에 적합한 촉매를 기존의

식법(침전법/공침법)에 비해 매우 간단하고 저렴하게 제조할 수 있다.

특허청구범위】

항구항 1]

소나노선재 제조용 측매의 제조 방법에 있어서.

이금속의 산소화합물을 산화성분위기에서 800°C 내지 1500°C의 온도범위에서 가열

여 괴상의 전이금속 산화물을 만드는 단계;

기 괴상의 전이금속 산화물을 분쇄하여 미립의 전이금속 산화물을 만드는 단계를

함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노선재 제조용 측매의 제조 방법.

항구항 2]

1항에 있어서.

기 전이금속은 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 몰리브덴(Mo) 및 크롬(Cr)으로 이루

진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노선재

제조용 측매의 제조 방법.

항구항 3]

1항에 있어서.

기 전이금속의 산소화합물은 전이금속의 산화물, 수산화물, 탄산화물, 황산화물 및

산화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하

탄소나노선재 제조용 측매의 제조 방법.

영구항 4]

1항에 있어서.

기 분쇄단계에서 상기 미립의 전이금속 산화물의 평균 입자크기가 500nm이하가 되

특 분쇄하는 것을 특징으로 하는 탄소나노선재 제조용 측매의 제조방법

영구항 5]

1항에 있어서.

기 가열단계에서 구리의 산소화합물을 더 추가하여 가열하는 것을 특징으로 하는

소나노선재 제조용 측매의 제조방법.

영구항 6]

5항에 있어서.

기 구리의 산화물이 상기 전이금속 산화물 100증량부에 대해 10 내지 50증량부인

을 특징으로 하는 탄소나노선재 제조용 측매의 제조방법

영구항 7]

6항에 있어서.

기 가열 단계의 온도는 800 내지 1000°C임을 특징으로 하는 탄소나노선재 제조용

매의 제조방법

영구항 8]

1항에 있어서.

기 가열 단계에 있어서, 성기 전이금속의 산소화합물은 실리카, 알루미나, 및 마그시아로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 지지체를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노선재 제조용 측매의 제조방법.

【구항 9】

8항에 있어서,

기 가열 단계의 온도는 1000 내지 1400°C의 온도범위임을 특징으로 하는 탄소나노제 제조용 측매의 제조방법.

【구항 10】

소나노선재 제조용 측매에 있어서

균입자크기가 500nm이하이며 전이금속의 산화물과 구리의 산화물이 소결되어 있는 을 특징으로 하는 탄소나노선재 제조용 측매.

【구항 11】

소나노선재 제조용 측매에 있어서,

균입자크기가 500nm이하이며 전이금속의 산화물과 실리카, 알루미나, 및 마그네시로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 지지체가 소결되어 있는 을 특징으로 하는 탄소나노선재 제조용 측매.

【구항 12】

10항 또는 제 11항에 있어서,

기 전이금속은 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 몰리브덴(Mo) 및 크롬(Cr)으로 이루
진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 탄소나노선재 제조용 촉

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/KR04/002546

International filing date: 05 October 2004 (05.10.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: KR
Number: 10-2003-0069331
Filing date: 06 October 2003 (06.10.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 18 October 2004 (18.10.2004)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse